

(7)

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-167305

(43)Date of publication of application : 27.06.1990

---

(51)Int.CI. C08F 10/00  
C07F 5/06  
C08F 4/642

---

(21)Application number : 01-075608 (71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD  
(22)Date of filing : 28.03.1989 (72)Inventor : TSUTSUI TOSHIYUKI  
KIOKA MAMORU  
TOYODA AKINORI

---

(30)Priority

Priority number : 63231205 Priority date : 14.09.1988 Priority country : JP

---

(54) PRODUCTION OF BENZENE-INSOLUBLE ORGANIC ALUMINUMOXY COMPOUND

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject compound insoluble in hydrocarbon solvents such as benzene, useful as a component of an olefin-polymerization catalyst having excellent polymerization activity and giving a polymer having narrow molecular weight distribution by contacting a solution of an alumino-oxane with water.

CONSTITUTION: The objective compound containing 10% (in terms of Al atom) of Al component soluble in benzene at 60°C is produced by contacting a solution of an alumino-oxane with water. The water to be contacted with the alumino-oxane solution

BEST AVAILABLE COPY

may be a solution or dispersion in a solvent (e.g. benzene, toluene, THF or triethylamine) or used in the state of steam or ice. Furthermore, crystallization water of a salt such as magnesium chloride or water adsorbed to silica, etc., can be used as the above water.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(J P)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-167305

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 08 F 10/00  
C 07 F 5/06  
C 08 F 4/642

識別記号

M F G

D

庁内整理番号

8721-4J  
7457-4H

⑭ 公開 平成2年(1990)6月27日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全14頁)

⑮ 発明の名称 ペンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物の製造方法

⑯ 特 願 平1-75608

⑰ 出 願 平1(1989)3月28日

優先権主張 ⑱ 昭63(1988)9月14日 ⑲ 日本(J P) ⑳ 特願 昭63-231205

㉑ 発 明 者 筒 井 俊 之 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内  
㉒ 発 明 者 木 岡 隆 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内  
㉓ 発 明 者 豊 田 昭 徳 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内  
㉔ 出 願 人 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号  
㉕ 代 理 人 弁理士 鈴木 俊一郎

明 細 書

#### 1. 発明の名称

ペンゼン不溶性の有機アルミニウム  
オキシ化合物の製造方法

#### 2. 特許請求の範囲

アルミノオキサンの溶液と水とを接触させることを特徴とする、60℃のペンゼンに溶解するA成分がA<sub>2</sub>原子換算で10%以下である有機アルミニウムオキシ化合物の製造方法。

#### 3. 発明の詳細な説明

##### 発明の技術分野

本発明は、ペンゼンなどの炭化水素溶媒に不溶性である有機アルミニウムオキシ化合物の製造方法に関し、さらに詳しくは、オレフィン重合用触媒の触媒成分として用いられるペンゼンなどの炭化水素溶媒に不溶性である有機アルミニウムオキシ化合物の製造方法に関する。

##### 発明の技術的背景ならびにその問題点

従来から $\alpha$ -オレフィン重合体たとえばエチレ

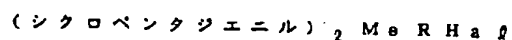
ン重合体またはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を製造するための触媒として、チタン化合物と有機アルミニウムとからなるチタン系触媒あるいはバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒が知られている。

一般にチタン系触媒を用いて得られるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、分子量分布および組成分布が広く、かつ透明性、表面非粘着性および力学物性に劣るという問題点があった。また、バナジウム系触媒を用いて得られるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、チタン系触媒を用いて得られるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体にくらべて分子量分布および組成分布は狭く、しかも透明性、表面非粘着性、力学物性はかなり改善されるが、重合活性が低く、脱灰操作が必要とされた。したがってさらにこれらの性能の改善された触媒系の出現が望まれている。

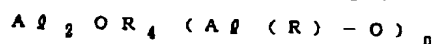
一方、新しいチーグラ型オレフィン重合触媒として、ジルコニウム化合物およびアルミノオキサンからなる触媒を用いたエチレン・ $\alpha$ -オレ

フィン共重合体の製造方法が最近提案されている。

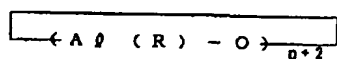
たとえば特開昭58-19309号公報には、下記式



〔ここで、Rはシクロペンタジエニル、C<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>のアルキルまたはハロゲンであり、Meは遷移金属であり、Halはハロゲンである〕で表わされる遷移金属含有化合物と、下記式



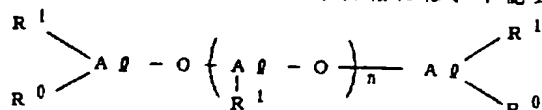
〔ここで、Rはメチルまたはエチルであり、nは4～20の数である〕で表わされる線状アルミノオキサンまたは下記式



〔ここで、Rおよびnの定義は上記と同じである〕で表わされる環状アルミノオキサンとからなる触媒の存在下、エチレンおよびC<sub>3</sub>～C<sub>12</sub>のα-オレフィンの1種または2種以上を-50℃～200℃の温度で重合させるエチレン・α-オレフィン共重合体の製造方法が記載されている。そ

られると記載されている。

特開昭60-35005号公報には、下記式

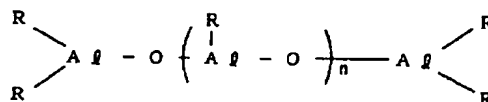


〔ここで、R<sup>1</sup>はC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルキルであり、R<sup>0</sup>はR<sup>1</sup>であるかまたは結合して-O-を表わす〕で表わされるアルミノオキサン化合物をまずマグネシウム化合物と反応させ、次いで反応生成物を塩素化し、さらにTi、V、ZrまたはCrの化合物で処理して、オレフィン用重合触媒を製造する方法が開示されている。そして同公報には、上記触媒がエチレンとC<sub>3</sub>～C<sub>12</sub>のα-オレフィンとの混合物の共重合に特に好適であると記載されている。

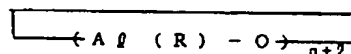
特開昭60-35006号公報には、反応器ブレンドポリマー製造用触媒系として、異なる2種以上の遷移金属のモノ-、ジ-もしくはトリ-シクロペンタジエニルまたはその誘導体(a)とアルミノオキサン(b)との組合せが開示されている。

して同公開公報には、得られるポリエチレンの密度を調節するには、10重量%までの少量の線分長鎖のα-オレフィンまたは混合物の存在下にエチレンの重合を行うべきことが教示されている。

特開昭59-95292号公報には、下記式、



〔ここで、nは2～40であり、RはC<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>〕で表わされる線状アルミノオキサンおよび下記式



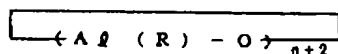
〔ここで、nおよびRの定義は上記と同じである〕

で表わされる環状アルミノオキサンの製造法に関する発明が記載されている。同公報には、同製造法により製造された、たとえばメチルアルミノオキサンとチタンまたはジルコニウムのビス(シクロペンタジエニル)化合物とを混合して、オレフィンの重合を行うと、1gの遷移金属当りかつ1時間当たり、25百万g以上のポリエチレンが得

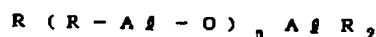
同公報の実施例1には、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルとアルミノオキサンとからなる触媒を用いて、エチレンとプロピレンとを重合せしめて、数平均分子量15,300、重量平均分子量36,400およびプロピレン成分を3.4%含むポリエチレンが得られたことが開示されている。また、同実施例2では、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドと、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドとアルミノオキサンとからなる触媒を用いて、エチレンとプロピレンとを重合し、数平均分子量2,200、重量平均分子量11,900および30モル%のプロピレン成分を含むトルエン可溶部分と数平均分子量3,000、重量平均分子量7,400および4.8モル%のプロピレン成分を含むトルエン不溶部分からなる数平均分子量2,000、重量平均分子量8,300および7.1モル%のプロピレン成分を含むポリエチレンとエチレン・プロピレン共重合体のブレンド物

を得ている。同様にして実施例3には分子量分布 ( $M_v/M_n$ ) 4.57およびプロピレン成分20.6モル%の可溶性部分と分子量分布3.04およびプロピレン成分2.9モル%の不溶性部分からなるLLDPEとエチレン-プロピレン共重合体のブレンド物が記載されている。

特開昭60-35007号公報には、エチレンを単独で、またはエチレンと炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンとを、メタロセンと下記式



【ここで、Rは炭素数1~5のアルキル基であり、nは1~約20の整数である】で表わされる環状アルミノオキサンまたは下記式



【ここで、Rは炭素数1~5のアルキル基であり、nの定義は上記に同じである】で表わされる線状アルミノオキサンを含む触媒系の存在下に重合させる方法が記載されている。このようにして得られる重合体は、同公報の記載によれば、約

500~約140万の重量平均分子量を有し、かつ1.5~4.0の分子量分布を有する。

特開昭60-35008号公報には、少なくとも2種のメタロセンとアルミノオキサンとを含む触媒系を用いることにより、幅広い分子量分布を有するポリエチレンまたはエチレンと $C_8 \sim C_{10}$ の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体が製造されることが記載されている。そして同公報には上記共重合体が分子量分布 ( $M_v/M_n$ ) 2~50を有することが記載されている。

遷移金属化合物とアルミノオキサンと有機アルミニウム化合物とからなる混合有機アルミニウム化合物から形成される触媒を用いて、オレフィンを重合する方法が特開昭60-260602号公報および特開昭60-130604号公報に提案されており、有機アルミニウム化合物を添加することにより単位遷移金属当りの重合活性が向上することが記載されている。

さらに、特開昭62-36390号公報には、有機アルミニウム化合物と結晶水含有鉄化合物と

を反応させることによってアルミノオキサンを得ることができる旨教示されており、また特開昭62-148491号公報には、有機アルミニウム化合物と、マグネシウム化合物、ニッケル化合物およびランタニド化合物からなる群より選ばれた結晶水含有化合物とを反応させることによってアルミノオキサンを得ることができる旨教示されており、さらに特開昭63-56507号公報および特開昭63-56508号公報には、高圧高遮断力誘導型インペラあるいは超音波を利用して、不活性炭化水素溶媒中で直接水と有機アルミニウム化合物とを反応させることによってアルミノオキサンを得ることができる旨教示されている。

このように $\alpha$ -オレフィン(共)重合体を製造するに際して、触媒の一成分としてアルミノオキサン化合物を用いると、優れた重合活性で、分子量分布および組成分布が狭い $\alpha$ -オレフィン(共)重合体を製造することができる。

しかしながら、さらに優れた $\alpha$ -オレフィンに対する重合活性を有し、しかも分子量分布および

組成分布が狭いオレフィン(共)重合体を得ることができるようなアルミノオキサン系の有機アルミニウム化合物の出現が強く望まれている。

ところで上記のような公知のオレフィン重合に用いられてきたアルミノオキサン化合物は、それ自身は液状であっても、また固体状であっても、すべてベンゼンあるいはトルエンなどの炭化水素溶媒に可溶な状態で回収されており、さらには、その分子量はベンゼンに溶解させて凝固点降下法によって測定されていた。また、該アルミノオキサンの構造決定もベンゼンに溶解させて凝固点の測定を行なうことにより行なわれていた。

本発明者らは、上記のような点に鑑みてさらに鋭意研究したところ、アルミノオキサンの溶液から得られる、ベンゼンおよびトルエンに不溶性あるいは難溶性の従来全く知られていなかった新規な有機アルミニウムオキシ化合物が、オレフィンの重合に優れた触媒活性を有することを見出して本発明を完成するに至った。

#### 発明の目的

本発明は、上記のような従来技術に鑑みて完成されたものであり、優れた触媒活性を有し、しかも分子量分布および組成分布の狭いオレフィン(共)重合体を与えることができるような新規なオレフィン重合用触媒成分の製造方法を提供することを目的としている。

#### 発明の概要

本発明に係るベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物の製造方法は、アルミノオキシサンの溶液と水とを接触させることを特徴としており、得られるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するA<sub>2</sub>成分がA<sub>2</sub>原子換算で10%以下である。

本発明で得られるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、オレフィン重合用触媒の一成分として用いると、オレフィンの重合に優れた重合活性を示し、しかも分子量分布および組成分布が狭いオレフィン(共)重合体を与えることができる。

#### 発明の具体的な説明

て回収する方法。

なお、該アルミノオキシサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノオキシサンの溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解してもよい。

アルミノオキシサンの溶液を製造する際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウム

以下本発明に係るベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物の製造方法について具体的に説明する。

本発明に係るベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、アルミノオキシサンの溶液と水とを接触させることにより得られる。

本発明で用いられるアルミノオキシサンの溶液は、たとえば下記のような方法によって製造することができる。

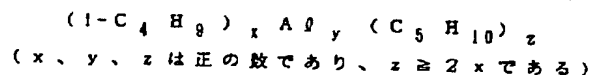
(1) 吸着水を含む化合物あるいは結晶水を含む塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させて炭化水素の溶液として回収する方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水や氷や水蒸気を作作用させて炭化水素の溶液とし

クロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

これらのうち、特にトリアルキルアルミニウムが好ましい。

また、有機アルミニウム化合物として、一般式



で表わされるイソプレニルアルミニウムを、用いることもできる。

上記のような有機アルミニウム化合物は、単独であるいは組合せて用いられる。

アルミノオキシサンの溶液に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ブタン、イソブタ

ン、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、シクロデカン、シクロドデカンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。その他、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素が好ましい。

本発明では、上記のようなアルミノオキシサンの溶液と水とを接触させることによって、ベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物が得られる。

アルミノオキシサンの溶液と接触させる水は、ベンゼン、トルエン、ヘキサンなどの炭化水素溶媒、テトラヒドロフランなどのエーテル溶媒、トリエチルアミンなどのアミン溶媒などに溶解あるいは

分散させて、あるいは、水蒸気または氷の状態を用いることができる。また水として、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸銅、硫酸ニッケル、硫酸鉄、塩化第1セリウムなどの塩の結晶水あるいはシリカ、アルミナ、水酸化アルミニウムなどの無機化合物またはポリマーなどに吸着した吸着水などを用いることもできる。

アルミノオキシサンの溶液と水との接触反応は、通常溶媒、たとえば炭化水素溶媒中で行なわれる。この際用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、シクロデカン、シクロドデカンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分等の炭化水素溶媒あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、

塩素化物、臭素化物などのハロゲン化炭化水素、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの媒体のうちでは、芳香族炭化水素が特に好ましい。

該接触反応に用いられる水は、アルミノオキシサンの溶液中のAl原子に対して0.1～5モル好ましくは0.2～3モルの量で用いられる。反応系内の濃度は、アルミニウム原子に換算して、通常 $1 \times 10^{-3}$ ～5グラム原子/l好ましくは $1 \times 10^{-2}$ ～3グラム原子/lの範囲であることが望ましく、また反応系内の水の濃度は、通常 $2 \times 10^{-4}$ ～5モル/l好ましくは $2 \times 10^{-3}$ ～3モル/lの濃度であることが望ましい。

アルミノオキシサンの溶液と水とを接触させるには、具体的には下記のようにすればよい。

(1) アルミノオキシサンの溶液と水とを含有した炭化水素溶媒とを接触させる方法。

(2) アルミノオキシサンの溶液に、水蒸気を吹込むなどして、アルミノオキシサンと水蒸気とを接触させる方法。

(3) アルミノオキシサンの溶液と、水または氷を直接接触させる方法。

(4) アルミノオキシサンの溶液と、吸着水含有化合物または結晶水含有化合物の炭化水素懸濁液とを混合して、アルミノオキシサンと吸着水または結晶水とを接触させる方法。

なお、上記のようなアルミノオキシサンの溶液は、アルミノオキシサンと水との反応に悪影響を及ぼさない限り、他の成分を含んでいてもよい。

上記のようなアルミノオキシサンの溶液と水との接触反応は、通常-50～150℃好ましくは0～120℃さらに好ましくは20～100℃の温度で行なわれる。また反応時間は、反応温度によっても大きく変わるが、通常0.5～300時間好ましくは1～150時間程度である。

上記のようにして得られる有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するAl成分がAl原子換算で10%以下好ましくは5%以下特に好ましくは2%以下であり、ベンゼンに対して不溶性あるいは難溶性である。

このような有機アルミニウムオキシ化合物のベンゼンに対する溶解性は、100ミリグラム原子のAlに相当する該有機アルミニウムオキシ化合物を100mlのベンゼンに懸濁した後、攪拌下60℃で6時間混合した後、ジャケット付G-5ガラス製フィルターを用い、60℃で熱時濾過を行ない、フィルター上に分離された固体部を60℃のベンゼン50mlを用いて4回洗浄した後の全濾液中に存在するAl原子の存在量(xミリモル)を測定することにより求められる(x%)。

また上記のようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を赤外分光法(IR)によって解析すると、1220 $\text{cm}^{-1}$ 付近における吸光度( $D_{1220}$ )と、1260 $\text{cm}^{-1}$ 付近における吸光度( $D_{1260}$ )との比( $D_{1260}/D_{1220}$ )は、0.09以下好ましくは0.08以下特に好ましくは0.04~0.07の範囲にあることが望ましい。

本明細書において、有機アルミニウムオキシ化合物の赤外分光分析は、以下のようにして行なう。

近の極大点を結び、これをベースライン $L_2$ とする。

(ニ) 1220 $\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収極小点の透過率( $T'$ %)と、この極小点から波数軸(横軸)に対して垂線を引き、この垂線とベースライン $L_2$ との交点の透過率( $T'_0$ %)を読み取り、1220 $\text{cm}^{-1}$ 付近の吸光度( $D_{1220} = \log T'_0 / T'$ )を計算する。

(ホ) これらの値から $D_{1260}/D_{1220}$ を計算する。

なお従来公知のベンゼン可溶性の有機アルミニウムオキシ化合物のIRスペクトルを第2図に示す。この第2図からもわかるように、ベンゼン可溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、 $D_{1260}/D_{1220}$ 値が、ほぼ0.10~0.13の間にあり、本発明で得られるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のベンゼン可溶性の有機アルミニウムオキシ化合物と $D_{1260}/D_{1220}$ 値で明らかに相違している。

上記のようなベンゼン不溶性の有機アルミニウ

まず窒素ボックス中で、有機アルミニウムオキシ化合物とメタノールとを、めのう乳針中で磨砕しペースト状にする。

次にペースト状となった試料を、KBr板に挟み、窒素雰囲気下で日本分光社製IR-810によってIRスペクトルを測定する。

このようにして得られる有機アルミニウムオキシ化合物のIRスペクトルを第1図に示す。

このIRスペクトルから、 $D_{1260}/D_{1220}$ を求めるが、 $D_{1260}/D_{1220}$ 値は以下のようにして求める。

(イ) 1280 $\text{cm}^{-1}$ 付近と1240 $\text{cm}^{-1}$ 付近の極大点を結び、これをベースライン $L_1$ とする。

(ロ) 1260 $\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収極小点の透過率( $T$ %)と、この極小点から波数軸(横軸)に対して垂線を引き、この垂線とベースライン $L_1$ との交点の透過率( $T_0$ %)を読み取り、1260 $\text{cm}^{-1}$ 付近の吸光度( $D_{1260} = \log T_0 / T$ )を計算する。

(ハ) 同様に1280 $\text{cm}^{-1}$ 付近と1180 $\text{cm}^{-1}$ 付

ムオキシ化合物は、

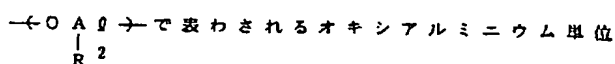


[式中、 $R^1$ は炭素数1~12の炭化水素基である]で示されるアルキルオキシアルミニウム単位を有すると推定される。

上記のアルキルオキシアルミニウム単位において、 $R^1$ は、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などが例示できる。これらの中でメチル基、エチル基が好ましく、とくにメチル基が好ましい。

上記のベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、式 $\left( \begin{array}{c} R^1 \\ | \\ O - Al - O \end{array} \right)_2$ で表わされるアルキル

オキシアルミニウム単位の他に式



[ここで、 $R^1$ は上記に同じであり、 $R^2$ は、炭素数1~12の炭化水素基、炭素数1~12のア



ルコキシ基、炭素数6～20のアリーロキシ基、水酸基、ハロゲンまたは水素であり、 $R^1$  および  $R^2$  は互いに異なる基を表わす] を含有していてもよい。その場合には、アルキルオキシアルミニウム単位  $\begin{array}{c} \text{O} \text{---} \text{Al} \text{---} \\ | \\ R^1 \end{array}$  を30モル%以上、好ましくは

50モル%以上、特に好ましくは70モル%以上の割合で含むアルキルオキシアルミニウム単位を有する有機アルミニウムオキシ化合物が好ましい。

本発明で得られるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、オレフィン重合用触媒の触媒成分として用いられる。

このようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、たとえば、シクロアルカジェニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物好ましくはさらに有機アルミニウム化合物と組み合わせ、オレフィン重合用触媒として用いることができる。

本発明で得られるベンゼン不溶性の有機アルミ

シクロアルカジェニル骨格を有する配位子としては、たとえばシクロペンタジェニル基、メチルシクロペンタジェニル基、エチルシクロペンタジェニル基、1-ブチルシクロペンタジェニル基、ジメチルシクロペンタジェニル基、ペンタメチルシクロペンタジェニル基などのアルキル置換シクロペンタジェニル基、インデニル基、フルオレニル基などを例示することができる。

上記のようなシクロアルカジェニル骨格を有する配位子は、2個以上遷移金属に配位されていてもよく、この場合には少なくとも2個のシクロアルカジェニル骨格を有する配位子は、低級アルキレン基を介して結合されていてもよい。

シクロアルカジェニル骨格を有する配位子以外の配位子は、炭素数1～12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲンまたは水素である。

炭素数1～12の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などを例示することができ、具体的には、ア

ニウムオキシ化合物とともにオレフィン重合用触媒として用いられるシクロアルカジェニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物は、

式  $ML_x$

(式中、Mは遷移金属であり、Lは遷移金属に配位する配位子であり、少なくとも1個のLはシクロアルカジェニル骨格を有する配位子であり、シクロアルカジェニル骨格を有する配位子を少なくとも2個以上含む場合には、少なくとも2個のシクロアルカジェニル骨格を有する配位子は低級アルキレン基を介して結合されていてもよく、シクロアルカジェニル骨格を有する配位子以外のLは炭素数1～12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲンまたは水素であり、xは遷移金属の原子価である。) で示される。

上記式において、Mは遷移金属であるが、具体的には、ジルコニウム、チタンまたはハフニウムあるいはクロム、バナジウムであることが好ましく、このうち特にジルコニウムおよびハフニウムが好ましい。

ルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などが例示され、シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが例示され、

アリール基としては、フェニル基、トリル基などが例示され、

アラルキル基としては、ベンジル基、ネオフィル基などが例示される。

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などが例示され、

アリーロキシ基としては、フェノキシ基などが例示される。

ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが例示される。

以下、Mがジルコニウムであるシクロアルカジェニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物について、具体的な化合物を例示する。

ビス(シクロペンタジェニル)ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、

ビス(シクロペンタジェニル)ジルコニウムモ

ノプロミドモノハイドライド、

ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムハイドライド、

ビス(シクロペンタジエニル)エチルジルコニウムハイドライド、

ビス(シクロペンタジエニル)フェニルジルコニウムハイドライド、

ビス(シクロペンタジエニル)ベンジルジルコニウムハイドライド、

ビス(シクロペンタジエニル)ネオペンチルジルコニウムハイドライド、

ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムモノクロリドハイドライド、

ビス(インデニル)ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、

ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、

ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジプロミド、

ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニ

ベンジル、

ビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムメトキシクロリド、

ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムエトキシクロリド、

ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムエトキシクロリド、

ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムフェノキシクロリド、

エチレンビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、

エチレンビス(インデニル)ジエチルジルコニウム、

エチレンビス(インデニル)ジフェニルジルコニウム、

エチレンビス(インデニル)メチルジルコニウムモノクロリド、

エチレンビス(インデニル)エチルジルコニウムモノクロリド、

ウムモノクロリド、

ビス(シクロペンタジエニル)エチルジルコニウムモノクロリド、

ビス(シクロペンタジエニル)シクロヘキシルジルコニウムモノクロリド、

ビス(シクロペンタジエニル)フェニルジルコニウムモノクロリド、

ビス(シクロペンタジエニル)ベンジルジルコニウムモノクロリド、

ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、

ビス(1-プロチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、

ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、

ビス(インデニル)ジルコニウムジプロミド、

ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、

ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジフェニル、

ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジ

エチレンビス(インデニル)メチルジルコニウムモノプロミド、

エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、

エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジプロミド、

エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジメチルジルコニウム、

エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)メチルジルコニウムモノクロリド、

エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジルコニウムジプロミド、

エチレンビス(4-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

エチレンビス(5-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

エチレンビス(6-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

エチレンビス(7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

エチレンビス(5-メトキシ-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

エチレンビス(2,8-ジメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

エチレンビス(4,7-ジメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

エチレンビス(4,7-ジメトキシ-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド。

また上記のようなジルコニウム化合物において、ジルコニウム金属を、チタン金属、ハフニウム金属、クロム金属またはバナジウム金属に置換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

また、本発明で得られるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は他の有機アルミニウム化合物とともにオレフィン重合用触媒成分として用いることもできる。この際、用いられる有機アルミニウム化合物は、たとえば  $R^n \text{Al} X_{3-n}$  (式中、 $R^6$  は炭素数1~12の炭化水素

基であり、Xはハロゲンまたは水素であり、nは1~3である)で示される。

上記式において、 $R^6$  は炭素数1~12の炭化水素基たとえばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には以下のような化合物が用いられる。

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム。

イソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム。

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウム

クロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド。

メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド。

メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド。

ジエチルアルミニウムハイドライド、イソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド。

またその他の有機アルミニウム化合物として、たとえば  $R^n \text{Al} Y_{3-n}$  (式中  $R^6$  は上記と同様であり、Yは  $-\text{OR}^7$  基、 $-\text{OSiR}^8_3$  基、 $-\text{OAlR}^9_2$  基、 $-\text{NR}^{10}_2$  基、 $-\text{SiR}^{11}_3$  基または  $-\text{N}(\text{R}^{12})_2$  基であり、nは1~2で

あり、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  および  $R^{13}$  はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、 $R^{10}$  は水素、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 $R^{11}$  および  $R^{12}$  はメチル基、エチル基などである。)で示される化合物を用いることもできる。

このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、以下のような化合物が用いられる。

(i)  $R^n \text{Al} (\text{OR}^7)_3$

ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど、

(ii)  $R^n \text{Al} (\text{OSiR}^8_3)_3$

$\text{Et}_2 \text{Al} (\text{OSiMe}_3)_3$

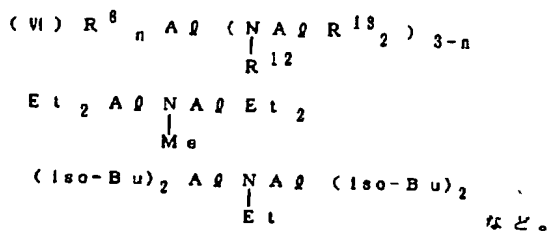
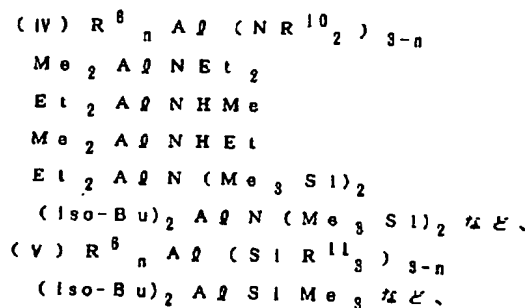
$(\text{iso-Bu})_2 \text{Al} (\text{OSiMe}_3)_3$

$(\text{iso-Bu})_2 \text{Al} (\text{OSiEt}_3)_3$  など、

(iii)  $R^n \text{Al} (\text{OAlR}^9_2)_3$

$\text{Et}_2 \text{Al} \text{OAlEt}_2$

$(\text{iso-Bu})_2 \text{Al} \text{OAl} (\text{iso-Bu})_2$  など、



上記のような有機アルミニウム化合物として、 $R^8_3 A_2$ 、 $R^8_n A_2 (OR^7)_{3-n}$ 、 $R^8_n A_2 (OA_2 R^9_2)_{3-n}$  が好ましく、特に  $R^8$  がイソアルキル基であり、 $n=2$  のものが好ましい。これらの有機アルミニウム化合物は、2種以

さらにスチレン、ビニルシクロヘキサン、ジエンなどを用いることもできる。

本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法あるいは気相重合法いずれにおいても実施できる。

このようなオレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常、 $-50 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $0 \sim 150^\circ\text{C}$  の範囲である。重合圧力は、通常、常圧  $\sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは常圧  $\sim 50 \text{ kg/cm}^2$  の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行なうことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行なうことも可能である。得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水を存在させるか、あるいは重合温度を変化させることによって調節することができる。

上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行なうに際して、ベンゼンに不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、通常  $10^{-6} \sim 0.1$  グラム原子  $-A_2/g$  好ましくは

上混合して用いることもできる。

本発明において得られるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、好ましくは上記のようなシクロアルカジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物より好ましくはさらに有機アルミニウム化合物とともにオレフィン重合用触媒として用いる。有機アルミニウム化合物を組み合わせた際、オレフィンの重合に優れた重合活性を示すので好適である。

このようなオレフィン重合用触媒により重合することができるオレフィンとしては、エチレン、および炭素数が  $3 \sim 20$  の  $\alpha$ -オレフィン、たとえばプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどを挙げるができる。

$10^{-6} \sim 10^{-2}$  グラム原子  $-A_2/g$  の量で、またシクロアルカジエニル骨格を有する遷移金属化合物は、通常  $10^{-8} \sim 10^{-3}$  モル  $/g$  好ましくは  $10^{-7} \sim 10^{-4}$  モル  $/g$  の量で、さらに有機アルミニウム化合物は、通常  $0 \sim 0.1$  モル  $/g$  好ましくは  $10^{-4} \sim 10^{-2}$  モル  $/g$  の量で用いられることが望ましい。また、有機アルミニウム化合物に対するベンゼン不溶性の有機アルミニウム化合物 ( $A_2$  原子に換算) の比は、 $0.01 \sim 5$  好ましくは  $0.02 \sim 2$  の範囲で用いられることが望ましい。

なお、上記のような [A] 有機アルミニウムオキシ化合物は、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、塩化マグネシウムなどの固体状無機化合物、あるいはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなどの固体状有機化合物に担持させて用いることもできる。

上記のようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物と、シクロアルカジエニル骨格を有する遷移金属化合物と、有機アルミニウム化

物とから形成されるオレフィン重合用触媒は、優れた重合活性を有している。すなわち本発明に係るベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を含むオレフィン重合用触媒は、従来公知のベンゼン可溶性のアルミノオキサンとメタロセン系化合物とから形成されるオレフィン重合用触媒と比較して、単位有機アルミニウムオキシ化合物重量当り、約1.2～20倍のオレフィン重合体を得ることができる。

また本発明に係るベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を含むオレフィン重合用触媒を用いてオレフィンを共重合させると、分子量分布が狭く、かつ組成分布が狭いオレフィン共重合体を得ることができる。

なお、本発明では、オレフィン重合用触媒は、上記のような各成分以外にも、オレフィン重合に有用な他の成分を含むことができる。

#### 発明の効果

本発明に係るベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物はオレフィン重合用触媒の一成分

として用いると、オレフィンの重合に優れた重合活性を示し、しかも分子量分布および組成分布が狭いオレフィン共重合体を得ることができる。

以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

#### 参考例1

〔アルミノオキサンの調製〕

十分に窒素置換した400 mlのフラスコに、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  37 gとトルエン125 mlとを装入し、0℃に冷却した後、トルエン125 mlで希釈したトリメチルアルミニウム500ミリモルを滴下した。次に、40℃まで昇温し、その温度で10時間反応を続けた。反応終了後、濾過により固液分離を行い、さらに、濾液よりトルエンを除去したところ、白色固体のアルミノオキサン12 gが得られた。

#### 実施例1

十分に窒素置換した400 mlのガラス製フラスコに、トルエン100 mlおよび32メッシュのフルイで分球し、フルイ上に残った

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  3.4 gを装入し懸濁状にした。そこへ、室温下において参考例1で調製したアルミノオキサンのトルエン溶液(2.14モル-% $\text{Al}$ /g)93 mlを添加した。引き続き40℃に昇温し、その温度で10日間攪拌を続けた。その後、窒素雰囲気下80メッシュのフルイで分球することにより、硫酸アルミニウム化合物を取り除き、フルイを通過した微粒子固体とトルエンから成る懸濁液を回収した。さらにこの懸濁液をG4ガラス製フィルターを用い、濾過し、トルエン溶液部を除去し、固体部を回収した後、トルエンに再懸濁した。該再懸濁液中の硫酸根の測定結果から該再懸濁液中の硫酸 $\text{Al}$ の量は全 $\text{Al}$ 原子中0.1モル%以下とみなすことができた。またトルエンに再懸濁せずに固体のまま一部を回収し、室温下減圧乾燥を行なって得た乾燥固体(有機アルミニウムオキシ化合物)を攪拌機付200 mlの反応器に $\text{Al}$ 原子換算で100ミリモル加え、さらに100 mlのベンゼンを加えて、60℃で6時間攪拌混合した。この懸濁液をジャ

ケット付G5ガラス製フィルターを用い、ジャケットに注いだシリコンオイルを60℃に保ちつつ、熱時濾過を行ない、さらに50℃のベンゼン50 mlを使い、4回洗浄した。濾液を回収し、濾液中の $\text{Al}$ 量を測定したところ、0.4ミリモル相当の $\text{Al}$ が検出されたことから、上記固体状有機アルミニウムオキシ化合物の60℃のベンゼンに溶解する $\text{Al}$ 成分の量は $\text{Al}$ 原子換算で0.4%と考えられた。その他、上記固体状有機アルミニウムオキシ化合物のIR測定を行なったところ、IRスペクトルにおいては600～800 $\text{cm}^{-1}$ に $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 原子団における吸収が見られ、また1220 $\text{cm}^{-1}$ での吸光度( $D_{1220}$ )と、1260 $\text{cm}^{-1}$ での吸光度( $D_{1260}$ )との比( $D_{1260}/D_{1220}$ )は、0.068であった。水による分解によってメタンの発生が見られ、また比表面積は30 $\text{g}/\text{m}^2$ であった。

上記で調製したベンゼン不溶性有機アルミニウムオキシ化合物の重合活性試験を次の通り行なった。

充分に窒素置換した2ℓのステンレス製オートクレープに4-メチル-1-ペンテン900mlを装入後、50℃まで昇温し、実施例1で得られた固体成分すなわちベンゼン不溶性有機アルミニウムオキシ化合物のトルエン懸濁液(0.44ml-Aℓ/ℓ)0.22mlと、 $(i-Bu)_2-Al-O-Al(i-Bu)_2$ のトルエン溶液(1モル-Aℓ/ℓ)1mlとを添加した。さらに75℃まで昇温した後、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液(0.001モル-Zr/ℓ)1mlをエチレンとともに圧入し、重合を開始した。エチレンを連続的に供給しながら全圧8kg/cm<sup>2</sup>-G、80℃で40分間重合を行なったところ、MFRが1.20g/10分であり、密度が0.888g/cm<sup>3</sup>であり、 $\bar{M}_v/\bar{M}_n$ が2.2であるエチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体92.4gが得られた。

#### 実施例2

充分に窒素置換した400mlのガラス製フラスコに、トルエン32.8mlおよび粉砕した塩化マ

キシ化合物のトルエン懸濁液(0.44ml-Aℓ/ℓ)0.22mlと $(i-Bu)_2-Al-O-Al(i-Bu)_2$ のトルエン溶液(1モル-Aℓ/ℓ)1mlを添加した。さらに75℃まで昇温した後、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液(0.001モル-Zr/ℓ)1mlをエチレンとともに圧入し、重合を開始した。エチレンを連続的に供給しながら全圧8kg/cm<sup>2</sup>-G、80℃で40分間重合を行なったところ、MFRが1.51g/10分であり、密度が0.885g/cm<sup>3</sup>であり、 $\bar{M}_v/\bar{M}_n$ が2.1であるエチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体95.4gが得られた。

#### 実施例3～11

表1記載の条件下に実施例2と同様の操作でベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を調製した。また表2に実施例2と同様の操作で行なった重合活性試験の結果を示す。

#### 実施例12

充分に窒素置換した400mlのガラス製フラス

コに、トルエン59.7mlと参考例1と同様にし調製したアルミノオキサンのトルエン溶液(Aℓ2.48モル-Aℓ/ℓ)40.3ml、さらに分散剤としてテフロン製円柱(φ2mm×1.2mm)25gを装入した。その後、-5℃に冷却し、水0.72mlをビベットで徐々に添加した。引き続き-5℃で40分間反応させ、次に1時間かけて80℃まで昇温し、その温度でさらに3時間反応を続けた。3時間反応後、フルイでテフロン製円柱を除き、さらに濾過により固液分離を行ない、ベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を得た。なお、濾液中に溶存するアルミニウム濃度を測定したところ、検出限界の5mg-Aℓ/ℓ以下であった。

上記で得られた固体成分の60℃のベンゼンに対する溶解性を実施例1と同様にし測定したところ0.3%であった。

上記で調製したベンゼン不溶性有機アルミニウムオキシ化合物の重合活性試験を次の通り行なった。

充分に窒素置換した2ℓのステンレス製オートクレープに4-メチル-1-ペンテン900mlを装入後、50℃まで昇温し、実施例2で得られた固体成分すなわちベンゼン不溶性有機アルミニウムオ

キシ化合物のトルエン懸濁液(0.44ml-Aℓ/ℓ)0.22mlと $(i-Bu)_2-Al-O-Al(i-Bu)_2$ のトルエン溶液(1モル-Aℓ/ℓ)1mlを添加した。さらに75℃まで昇温した後、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液(0.001モル-Zr/ℓ)1mlをエチレンとともに圧入し、重合を開始した。エチレンを連続的に供給しながら全圧8kg/cm<sup>2</sup>-G、80℃で40分間重合を行なったところ、MFRが1.51g/10分であり、密度が0.885g/cm<sup>3</sup>であり、 $\bar{M}_v/\bar{M}_n$ が2.1であるエチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体95.4gが得られた。

また実施例1と同様に60℃のベンゼン中での溶解性を調べたところ0.7%であった。

また1220cm<sup>-1</sup>での吸光度(D<sub>1220</sub>)と、1260cm<sup>-1</sup>での吸光度(D<sub>1260</sub>)との比(D<sub>1260</sub>/D<sub>1220</sub>)は、0.053であった。

上記で調製したベンゼン不溶性有機アルミニウ

ムオキシ化合物の重合活性試験を実施例2と同様  
に行なった。

結果を表2に示す。

表 1

実施例	トルエン (ml)	結 晶 水 含 有 化 合 物		アルミノオキサン <sup>*</sup> (ml)	反応温度 (℃)	反応時間 (時間)	ベンゼンに対する溶解性 (%)
		( 種 類 )	(g)				
2	32.8	MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0.78	25.0	80	7	0.8
3	31.4	MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	1.11	23.9	80	7	0.1
4	32.8	MgSO <sub>4</sub> · 8.7H <sub>2</sub> O	0.83	25.0	80	7	0.4
5	32.8	MgSO <sub>4</sub> · 8.7H <sub>2</sub> O	1.25	25.0	80	7	0.2
6	35.2	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 14H <sub>2</sub> O	1.06	26.8	80	7	0.4
7	32.8	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 14H <sub>2</sub> O	1.97	25.0	80	7	0.1
8	32.8	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 14H <sub>2</sub> O	1.48	25.0	80	7	0.4
9	32.8	CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	1.16	25.0	50	20	0.3
10	32.8	NiSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O	1.02	25.0	60	15	0.5
11	32.8	CeCl <sub>3</sub> · 7H <sub>2</sub> O	1.23	25.0	80	10	0.6

\* 2.31モル-Al<sub>2</sub>/g

表 2

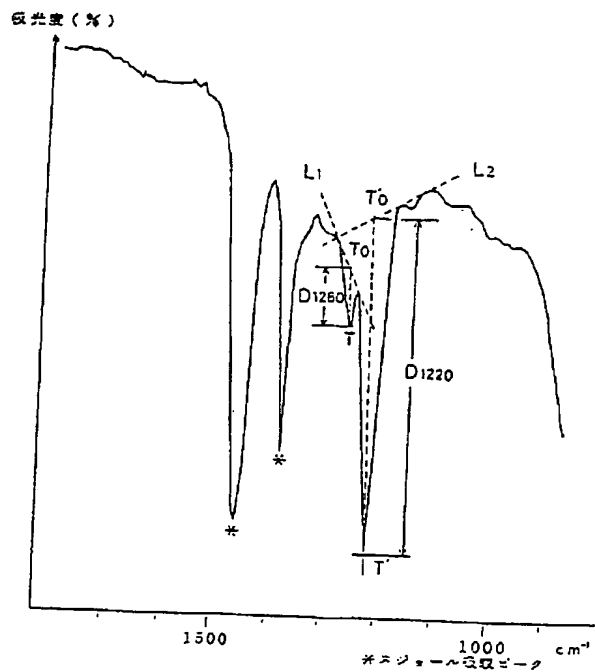
実施例	ポリマー収量 (g)	M F R (g/10分)	密 度 (g/cm <sup>3</sup> )	屈折率 n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
2	95.4	1.51	0.885	2.1
3	82.7	1.05	0.888	2.2
4	90.7	1.81	0.885	2.1
5	84.8	1.19	0.887	2.3
6	91.5	0.97	0.884	2.2
7	77.4	0.86	0.888	2.4
8	88.4	1.00	0.886	2.2
9	88.8	1.44	0.887	2.1
10	98.3	1.27	0.885	2.3
11	90.5	1.05	0.886	2.2
12	88.9	0.93	0.888	2.2

## 4. 図面の簡単な説明

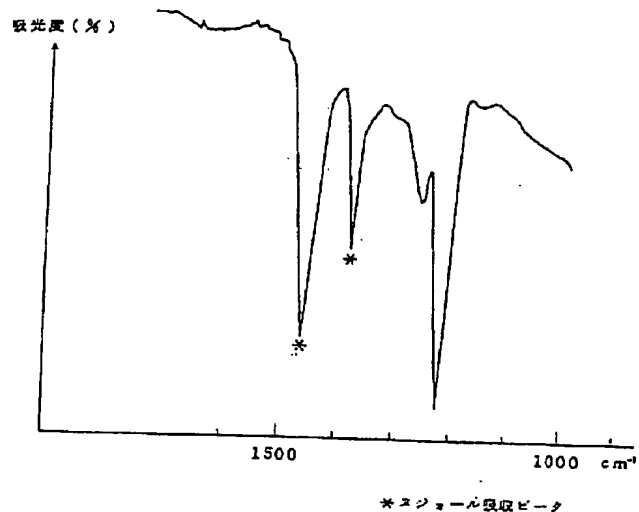
第1図は、本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物のIRスペクトルであり、第2図は従来公知のベンゼン可溶性の有機アルミニウム化合物のIRスペクトルである。

代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

第 1 図



第 2 図





【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
【部門区分】第3部門第3区分  
【発行日】平成9年(1997)3月4日

【公開番号】特開平2-167305  
【公開日】平成2年(1990)6月27日  
【年通号数】公開特許公報2-1674  
【出願番号】特願平1-75608  
【国際特許分類第6版】

C08F 10/00 MFG  
C07F 5/06  
C08F 4/642

【F I】

C08F 10/00 MFG 7107-4J  
C07F 5/06 D 7457-4H  
C08F 4/642

特許庁長官 殿

平成8年3月28日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成 1年 特 許 願 第75608号

2. 補正をする者

事件との関係 特 許 出 願 人  
名 称 三井石油化学工業株式会社

3. 代 理 人 (郵便番号 141)

住 所 東京都品川区西五反田七丁目13番6号  
五反田山崎ビル 6階  
〔電話03(3491)3161〕  
氏 名 (8100) 井 原 士 郎 木 佐 一 郎

4. 補正命令の日付

日 期 補 正

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

別 紙 の と お り

補正の内容

- (1) 明細書第20頁第2行目において、  
「乳剤中」とあるのを、「乳剤中」と補正する。
- (2) 明細書第31頁第18～20行目において、  
「R<sup>1</sup>・A1X<sub>2</sub>」とあるのを、「R<sup>1</sup>・A1X<sub>2</sub>」と補正する。
- (3) 明細書第33頁第1行目において、  
「アルミニウムクロリド、」とあるのを、「アルミニウムクロリド、」と補正する。
- (4) 明細書第43頁第5行目において、  
「トルエン懸濁液(0.44ml-A1)」とあるのを、「トルエン懸濁液(0.44ml-A1)」と補正する。
- (5) 明細書第47頁第4行目以下以下の文を挿入する。  
[改訂例] 9  
【アルミノオキシサンの調製】  
十分に密着置換したガラス製フラスコにアルミノオキシサン(アルキルオキシアルミニウム単位を70モル含有する。但し、アルキル基はメチル基である。)のヘキササン溶液(A1-1. 73mol/リットル)14.5ml及びデカン27.2mlを添加した。系内を攪拌しながら含水窒素ガス(20.5mg-H<sub>2</sub>O/1リットル-N<sub>2</sub>)8.8リットルを2時間かけて液中にフィードした。系内の温度は23℃に保持した。その後、更にデカン20.8mlを添加し、1時間攪拌することによりアルミノオキシサンの白色懸濁液を得た。このアルミノオキシサンの60℃のベンゼンに懸濁するA1成分はA1原子換算で0.2%であった。  
【重合】  
十分に密着置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレーブにヘプタン900mlを投入し、さらに系内の圧力が60℃で0.2kg/cm<sup>2</sup>

-G になるようにプロピレンを導入した。次いでエチレンを  $8 \text{ kg/cm}^2$  -G になるまで導入した。その後、トリイソブチルアルミニウム 0.9 ミリモル、上記で調製したアルミノオキサンを A 1 原子換算で 0.1 ミリモルおよびビス (1,3-ジメチルシクロペンタジエニル) フルコニウムジクロリド 0.001 ミリモルを逐次で投入することにより重合を開始した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を  $8 \text{ kg/cm}^2$  -G に保ち、80℃で1時間重合を行った。少量のエタノールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応モノマーをバージした。得られたポリマー増量を大量のメタノール中に投入することによりポリマーを析出させた。ポリマーを過濾により回収し130℃で減圧下に一晚乾燥した。その結果エチレン含量が81.7モル%であり、極限粘度 ( $\eta$ ) が  $2.89 \text{ dl/g}$  であるエチレン・プロピレン共重合体 58 g を得た。

#### 比較例 1

〔重合〕

実施例 13 の重合において調製されたアルミノオキサンを用いる替りに原料として用いた調製前のアルミノオキサンを使用した以外は同様に行い、エチレン含量が81.0モル%であり、極限粘度 ( $\eta$ ) が  $2.43 \text{ dl/g}$  であるエチレン・プロピレン共重合体 29.5 g を得た。

#### 実施例 14

〔アルミノオキシンの調製〕

充分に真空置換したガラス製フラスコに実施例 13 で原料として用いた調製前のアルミノオキシンのヘキサン溶液 ( $A1 = 1.75 \text{ mol/l}$  リットル) 20 ml 及びデカン 20 ml を添加した。系内を加熱することによりヘキサンを除去した後、95℃に昇温し24時間攪拌した。

〔重合〕

実施例 13 の重合において上記の調製されたアルミノオキサンを使用した以外は同様に行い、エチレン含量が82.0モル%であり、極限粘度 ( $\eta$ ) が  $2.69 \text{ dl/g}$  であるエチレン・プロピレン共重合体 48.5 g を得た。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**